

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-263424

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 10/06			C 0 3 C 10/06	
3/093			3/093	

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-103168

(22)出願日 平成8年(1996)3月28日

(71)出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72)発明者 橋部 吉夫

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電

気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 結晶化ガラス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】  $As_2O_3$  や  $Sb_2O_3$  を含有しないにも関わらず、溶解性に優れるために生産効率が良く、しかも従来品と同等以上の白色度を有する結晶化ガラスと、これを製造する方法を提供する。

【解決手段】 清澄剤として芒硝を用い、重量百分率で  $SiO_2$  40～60%、 $Al_2O_3$  14～25%、 $ZnO+MgO$  3～15%、 $B_2O_3$  2～15%、 $Na_2O+K_2O+Li_2O$  0～5%、 $TiO_2$  0.5～5%、 $ZrO_2$  0～3%、 $CaO$  0～4%、 $BaO$  0～4%、 $CeO_2$  0.01～0.5%、 $SO_3$  0.05～0.5%のガラスとなるように調合したガラス原料を熔融、成形した後、結晶化させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～25%、 $\text{ZnO}+\text{MgO}$  3～15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～15%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$  2～20%、 $\text{TiO}_2$  0.5～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～4%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{CeO}_2$  0.01～0.5%、 $\text{SO}_3$  0.05～0.5%の組成を有し、主結晶としてフォスフェイト及びガーナイトを析出してなることを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項2】 清澄剤として芒硝を用い、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～25%、 $\text{ZnO}+\text{MgO}$  3～15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～15%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$  2～20%、 $\text{TiO}_2$  0.5～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～4%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{CeO}_2$  0.01～0.5%、 $\text{SO}_3$  0.05～0.5%のガラスとなるように調合したガラス原料を溶融、成形した後、結晶化させることを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は建築物の内装材や外装材に使用される結晶化ガラスとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】結晶化ガラスは、化学的耐久性、機械的強度等の特性に優れており、また美しい外観を呈するため、建築物の内装材や外装材として広く使用されている。

【0003】この種の結晶化ガラスとして、従来より種々のものが提案されており、例えば特公昭60-49145号等には、平滑で光沢のある表面を有し、主結晶としてフォスフェイト結晶( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )及びガーナイト結晶( $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )を析出してなる結晶化ガラスが開示されている。

【0004】ところで工業的規模で結晶化ガラスを製造する場合、ガラスの生産効率が重要視される。生産効率は、ガラスの泡品位等に左右されるが、この品位に影響を与えるのがガラスの溶解性である。

【0005】そこで溶解性を向上させるために、ガラス原料中に清澄剤として $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を添加することが一般に行われている。また必要に応じてモリブデン電極を設置した溶融炉にて溶融されることもある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は、溶解性を大きく向上させるだけでなく、ガラスの透過率を上昇させる効果がある。ガラスの透過率が高いと結晶化ガラスにしたときに白色度が高くなり、鮮明な色調が得られるため、これらの成分が清澄剤として広く使用されている。

【0007】しかしながら、 $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の

使用は環境上好ましくなく、近年では使用量を低減することが望まれている。またモリブデン電極を設置した溶融炉中で溶融する場合、ガラス中に $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ が存在すると、電極が著しく侵食されるため、頻繁に電極を交換しなければならないという不都合もある。

【0008】本発明の目的は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含有しないにも関わらず、溶解性に優れるために生産効率が良く、しかも従来品と同等の白色度を有する結晶化ガラスと、これを製造する方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々の実験を行った結果、清澄剤として芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を用い、さらに $\text{CeO}_2$ を共存させることによって十分に高い白色度が得られることを見だし、本発明として提案するものである。

【0010】即ち、本発明の結晶化ガラスは、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～25%、 $\text{ZnO}+\text{MgO}$  3～15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～15%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$  2～20%、 $\text{TiO}_2$  0.5～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～4%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{CeO}_2$  0.01～0.5%、 $\text{SO}_3$  0.05～0.5%の組成を有し、主結晶としてフォスフェイト及びガーナイトを析出してなることを特徴とする。

【0011】また本発明の結晶化ガラスの製造方法は、清澄剤として芒硝を用い、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14～25%、 $\text{ZnO}+\text{MgO}$  3～15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2～15%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$  2～20%、 $\text{TiO}_2$  0.5～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～3%、 $\text{CaO}$  0～4%、 $\text{BaO}$  0～4%、 $\text{CeO}_2$  0.01～0.5%、 $\text{SO}_3$  0.05～0.5%のガラスとなるように調合したガラス原料を溶融、成形した後、結晶化させることを特徴とする。

## 【0012】

【作用】本発明の結晶化ガラスにおいて、各成分の含有量を限定した理由を述べる。

【0013】 $\text{SiO}_2$ の含有量は40～60%、好ましくは45～55%である。 $\text{SiO}_2$ が60%より多いとガラス溶融が困難になり、40%より少ないと耐候性が著しく悪くなる。

【0014】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は14～25%、好ましくは17～22%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が25%より多いとガラスの溶解性が悪くなり、14%より少ないと結晶化し難くなる。

【0015】 $\text{ZnO}$ と $\text{MgO}$ の含有量は含量で3～15%、好ましくは6～12%である。これら成分の含量が15%より多いと表面の結晶が粗大化して結晶化ガラスの表面光沢がなくなり、3%より少ないと結晶化し難くなる。なお $\text{ZnO}$ の含有量は0～7%、好ましくは2～

5%、MgOの含有量は0~10%、好ましくは3~7%の範囲が好適である。

【0016】 $B_2O_3$ の含有量は2~15%、好ましくは5~12%である。 $B_2O_3$ が15%より多いと結晶化し難くなり、2%より少ないとガラスの粘性が上がり過ぎて溶解性が著しく悪くなり、また液相温度が高くなって成形時に失透し易くなる。

【0017】 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 及び $Li_2O$ の含有量は含量で2~20%、好ましくは6~16%である。これらの成分の含量が20%より多いと結晶化し難くなり、2%より少ないとガラスの溶解性が悪くなる。なお $Na_2O$ 、 $K_2O$ 及び $Li_2O$ の含有量は、それぞれ0.5~15%、0.5~8%及び0~5%であることが好ましい。

【0018】 $TiO_2$ の含有量は0.5~5%、好ましくは1~3%である。 $TiO_2$ が5%より多いと結晶の成長速度が著しく速くなって結晶量のコントロールが不可能になり、0.5%より少ないと結晶核の形成が不十分になる。

【0019】 $ZrO_2$ の含有量は0~3%、好ましくは0.5~2%である。 $ZrO_2$ は $TiO_2$ と同様、核形成剤として働くが、3%より多くなると液相温度が高くなり過ぎる。

【0020】 $CaO$ は液相温度を下げ、ガラスの成形性をよくするために添加する成分であり、その含有量は0~4%、好ましくは0~2%である。 $CaO$ が4%より多いと結晶化し難くなる。

【0021】 $BaO$ も液相温度を下げ、ガラスの成形性をよくするために添加する成分であり、その含有量は0~4%、好ましくは0~2%である。 $BaO$ が4%より

【0022】 $CeO_2$ の含有量は0.01~0.5%、好ましくは0.05~0.3%である。 $CeO_2$ はガラスの溶解性を低下させることなく、ガラスの透過率を上げて結晶化ガラスの白色度を向上させる成分であり、特に $SO_3$ （芒硝）と共存させることによってその効果が顕著に現れる。 $CeO_2$ が0.5%より多いと $Ce^{4+}$ に

よる着色が強くなり過ぎてガラスの透過率が低下し、0.01%より少ないと上記効果が得られなくなる。

【0023】 $SO_3$ の含有量は0.05~0.5%、好ましくは0.1~0.3%である。 $SO_3$ が0.5%より多いと異種結晶が析出し、0.05%より少ないと溶解性が低下し、ガラスの品位が悪化する。

【0024】なお本発明においては、上記以外の成分、例えば着色酸化物等を含有させても差し支えない。

【0025】次に本発明の結晶化ガラスを製造する方法を述べる。

【0026】まず清澄剤として芒硝を用い、上記組成となるようにガラス原料を調合する。芒硝を用いることにより、モリブデン電極を殆ど侵食することなく溶解性を向上させることができる。

【0027】次に調合したガラス原料を溶融し、ガラス化する。溶融には、モリブデン電極が設置された溶融炉を用いることが好ましく、また溶融温度及び溶融時間は1450~1550℃で8~16時間程度であることが望ましい。

【0028】続いて溶融ガラスをロール成形等の方法で板状に成形した後、熱処理し、結晶化させる。なお熱処理は2~6℃/分の速度で昇温し、1020~1070℃で1~2時間保持するスケジュールで行うことが望ましい。

【0029】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0030】（実施例1）表1は、 $CeO_2$ 及び芒硝の効果を示したものであり、試料aは従来の結晶化ガラス、試料bは試料aから $As_2O_3$ を除いた結晶化ガラス、試料cは $As_2O_3$ の代わりに芒硝を清澄剤として用いた結晶化ガラス、試料dは $As_2O_3$ の代わりに $CeO_2$ を添加した結晶化ガラス、試料eは $As_2O_3$ の代わりに芒硝を清澄剤として用いるとともに $CeO_2$ を添加した本発明の結晶化ガラスを示している。

【0031】

【表1】

試料		a	b	c	d	e
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
	ZnO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	MgO	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	Na <sub>2</sub> O	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	K <sub>2</sub> O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Li <sub>2</sub> O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TiO <sub>2</sub>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	CaO	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	BaO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	—	—	—	—
	CeO <sub>2</sub>	—	—	—	0.3	0.15
	SO <sub>3</sub>	—	—	0.3	—	0.15
泡数 (個/kg)		10	500	5	500	5
平均透過率 (%)		80	76	78	79	80
外観	表面平滑性	良	良	良	良	良
	表面光沢	有	有	有	有	有
	色調	白色系	白色系	白色系	白色系	白色系
白色度 (L値)		96	92	93	95	96
主結晶		フォスファイト ガーナイト	フォスファイト ガーナイト	フォスファイト ガーナイト	フォスファイト ガーナイト	フォスファイト ガーナイト

【0032】各試料は次のようにして調製した。

【0033】表の組成を有するガラスとなるように珪砂、酸化アルミ、亜鉛華、酸化マグネシウム、ソーダ灰、硝酸ソーダ、長石、スポジュメン、ホウ砂、酸化チタン、珪酸ジルコニウム、炭酸バリウム、亜硫酸、酸化セリウム及び芒硝を調合し、1500℃の温度で10時間溶融した。次いで溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、ローラーを用いて約8mm厚の板状に成形した後、600～650℃に保持されたアニール炉に投入して徐冷し、歪を除去した。得られたガラス成形体を所定の形状に成形、加工した後、泡数、平均透過率を測定した。またガラス成形体を、アルミナ粉が塗布された耐火性の棚板に載置して電気炉に入れ、4℃/分の速度で昇温し、1050℃で1時間保持することによって結晶化させた後、外観、白色度(L値)及び主結晶を評価した。結果を表1に示す。

【0034】表1から明らかなように、各試料とも平滑で光沢のある白色系の結晶化ガラスであった。また主結晶は何れもフォスファイトとガーナイトであった。

【0035】しかし従来品(試料a)からAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を\*50

\*除いた試料bの結晶化ガラスは、泡数が500個であり、試料aの約50倍の泡が存在し、溶解性が悪化したことが分かる。また透過率が試料aに比べて4%低下し、このため白色度も4低下した。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりに芒硝を清澄剤として用いた試料cは、泡数が5個と溶解性が大幅に改善されているものの、透過率が低かった。CeO<sub>2</sub>のみを添加した試料dは、透過率が79%、白色度も95と高かったが、泡数が500個であり、溶解性が悪かった。一方、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりに芒硝を清澄剤として用いるとともにCeO<sub>2</sub>を添加した本発明の実施例である試料eは、泡数が5個と溶解性に優れており、しかもCeO<sub>2</sub>とSO<sub>3</sub>の相乗効果によって透過率が80%、白色度が96となり、試料dに比べてさらに改善された。これは従来品と同等の値であった。

【0036】なお、泡数は、徐冷したガラス成形体から5cm角の大きさに切り出し、実体顕微鏡で泡数を計数した後、1kg当りの個数に換算した。平均透過率は、徐冷したガラス成形体の一部を適当な大きさに切り出し、厚さが6mm±0.1mmとなるように鏡面研磨した後、分光光度計により求めた。白色度は測色計にて測

定した。主結晶はX線回折装置によって求めた。

\*【0038】

【0037】(実施例2)表2は本発明の実施例(試料  
No. 1~5)を示している。

【表2】

\*

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	51.0	50.5	52.0	51.5	50.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	18.5	19.0	18.0	17.0
	ZnO	4.0	1.0	4.0	4.5	3.5
	MgO	5.0	6.5	1.5	2.0	5.5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	7.5	11.3	11.5	8.5
	Na <sub>2</sub> O	7.5	8.2	7.5	8.0	7.5
	K <sub>2</sub> O	2.0	1.0	1.0	2.0	1.5
	Li <sub>2</sub> O	-	1.0	-	-	0.5
	TiO <sub>2</sub>	2.5	3.0	1.5	2.0	3.5
	ZrO <sub>2</sub>	1.5	1.0	0.5	0.5	1.5
	CaO	-	0.5	0.4	-	0.3
	BaO	-	1.0	0.8	-	-
	CeO <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
	SO <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2
泡数 (個/kg)		10	5	15	10	5
平均透過率 (%)		80	81	80	80	81
外観	表面平滑性	良	良	良	良	良
	表面光沢	有	有	有	有	有
	色調	白色系	白色系	白色系	白色系	白色系
白色度 (L値)		96	96	95	95	96
主結晶		フォスファイト ガーネット	フォスファイト ガーネット	フォスファイト ガーネット	フォスファイト ガーネット	フォスファイト ガーネット

【0039】各試料は次のようにして調製した。

【0040】表の組成を有するガラスとなるように珪砂、酸化アルミ、亜鉛華、酸化マグネシウム、ソーダ灰、硝酸ソーダ、長石、スポジュメン、ホウ砂、酸化チタン、珪酸ジルコニウム、炭酸バリウム、酸化セリウム及び芒硝を調合し、実施例1と同様の方法で熔融、成形し、ガラス成形体を得た。得られたガラス成形体について泡数及び平均透過率を測定した。またガラス成形体を実施例1と同様の方法で結晶化させた後、表面状態、主結晶及び白色度を評価した。結果を表2に示す。

【0041】表2から明らかなように、各試料とも平滑で光沢のある表面を有し、フォスファイトおよびガーネットが主結晶として析出した白色系の結晶化ガラスであった。また泡数がkg当たり15個以下と溶解性が良好であり、平均透過率が80%以上、白色度が95以上※

※であった。

【0042】

【発明の効果】本発明の結晶化ガラスは、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しないために環境上好ましいものである。また機械的強度や化学的耐久性が高く、しかも従来品と同等の白色度を有するため、内装材や外装材として好適なものである。

【0043】また本発明の方法によれば、清澄剤として芒硝を使用するため溶解性が良好であり、またCeO<sub>2</sub>を含むためにガラスの透過率が高い。それゆえ従来品と同等の白色度を有する結晶化ガラスを効率良く製造することが可能である。またモリブデン電極を設置した熔融炉で熔融する場合、電極を頻繁に交換する必要がないため、熔融コストを低減できる。

**PAT-NO:** JP409263424A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09263424 A  
**TITLE:** CRYSTALLIZED GLASS AND ITS PRODUCTION  
**PUBN-DATE:** October 7, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HASHIBE, YOSHIO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP08103168  
**APPL-DATE:** March 28, 1996

**INT-CL (IPC):** C03C010/06 , C03C003/093

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce crystallized glass ensuring satisfactory production efficiency because of excellence in fusibility though As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are not contained and having whiteness comparable to or higher than that of the conventional crystallized glass.

**SOLUTION:** Glass stock prepd. using sodium sulfate as a refining agent so as to give glass consisting of, by weight, 40-60% SiO<sub>2</sub>, 14-25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-15% ZnO +MgO, 2-15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-5% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O, 0.5-5% TiO<sub>2</sub>, 0-3% ZrO<sub>2</sub>, 0-4% CaO, 0-4% BaO, 0.01-0.5% CeO<sub>2</sub> and 0.05-0.5% SO<sub>3</sub> is melted, molded and crystallized. By this crystallization, forsterite and gahnite are deposited as principal crystals.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO